

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年11月29日 (29.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/135894 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/031 (2006.01) *G03F 7/40* (2006.01)
C09B 57/00 (2006.01) *H05K 3/00* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *H05K 3/06* (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01) *H05K 3/18* (2006.01)

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2007/059935

(22) 国際出願日:

2007年5月15日 (15.05.2007)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2006-143703 2006年5月24日 (24.05.2006) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタエムジー株式会社 (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): ▲高▼向 保彦 (TAKAMUKI, Yasuhiko) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタコニカミノルタエムジー株式会社内 Tokyo (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

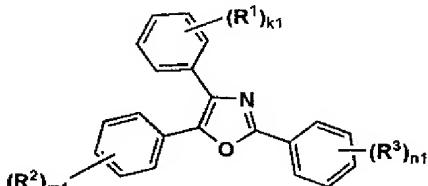
添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

(54) Title: PHOTOSENSITIVE COMPOSITION, SHEET FOR PHOTOSENSITIVE RESIST, METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN, AND METHOD FOR MANUFACTURING PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 感光性組成物、感光性レジスト用シート、レジストパターンの形成方法及びプリント配線板の製造方法



(1)

pattern using the photosensitive composition, and a method for manufacturing a printed wiring board. [chemical formula 1] (1)

(57) Abstract: Disclosed is a photosensitive composition containing a addition-polymerizable, ethylenic double bond-containing compound (A), a photopolymerization initiator (B), a sensitizing dye (C) and a polymer binder (D). This photosensitive composition is characterized in that a reaction product of bisphenol A and an ester of a polyalkylene oxide and a (meth)acrylic acid is contained as the addition-polymerizable, ethylenic double bond-containing compound (A), and a compound represented by the general formula (1) below is contained as the sensitizing dye (C). Also disclosed are a photosensitive resist sheet using the photosensitive composition, which has high sensitivity and excellent resolution, a method for forming a resist pattern using the photosensitive composition, and a method for manufacturing a printed wiring board. [chemical formula 1] (1)

(57) 要約: 本発明は、(A) 付加重合可能な、エチレン性二重結合含有化合物、(B) 光重合開始剤、(C) 増感色素、(D) 高分子結合材を含有する感光性組成物であって、該(A) 付加重合可能な、エチレン性二重結合含有化合物として、ポリアルキレンオキサイドと(メタ)アクリル酸とのエステル、とビスフェノールAとの反応生成物を含有し、該(C) 増感色素として、下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とし、高感度であり、解像度に優れる感光性レジストシート、それに用いられる感光性組成物、それを用いたレジストパターンの形成方法およびプリント配線板の製造方法が提供できる。

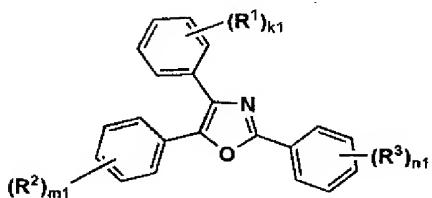
WO 2007/135894 A1

要 約 書

本発明は、(A)付加重合可能な、エチレン性二重結合含有化合物、(B)光重合開始剤、(C)増感色素、(D)高分子結合材を含有する感光性組成物であって、該(A)付加重合可能な、エチレン性二重結合含有化合物として、ポリアルキレンオキサイドと(メタ)アクリル酸とのエステル、とビスフェノールAとの反応生成物を含有し、該(C)増感色素として、下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とし、高感度であり、解像度に優れる感光性レジストシート、それに用いられる感光性組成物、それを用いたレジストパターンの形成方法およびプリント配線板の製造方法が提供できる。

【化1】

一般式(1)



明 細 書

感光性組成物、感光性レジスト用シート、レジストパターンの形成方法及びプリント配線板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、レジストパターンを形成するための感光性レジスト用シート、それに用いられる感光性組成物、それを用いたレジストパターンの形成方法およびプリント配線板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来プリント配線板の製造分野において、エッチング、めっき等に用いられるレジスト材料としては、感光性組成物及びそれに支持体と保護フィルムを用いて得られる感光性レジスト用シートが広く用いられている。

[0003] プリント配線板は、感光性レジスト用シートを銅基板上にラミネートして、パターン露光した後、硬化部分を現像液で除去し、エッチング処理あるいは、めっき処理を施して、パターンを形成させた後、硬化部分を基板上から剥離除去する方法によって製造されている。

[0004] 感光性レジスト用シートとしては、光重合型の感光層を用いたものが、レジスト性能などの面で有利であり、広く用いられている。

[0005] また、感光性レジスト用シートとしては、近年のプリント配線板の高密度化に伴い、高解像性が要求され、またプリント配線板の短寿命化などにより高感度化が要求されている。

[0006] 感度、解像度を高めた、感光性レジスト用シートとしては、例えば増感色素としてアクリジン化合物を含有する光重合型感光層を用いた感光性エレメント(特許文献1参照)が知られている。

[0007] また一般的に光重合型感光層に画像を形成するための、画像露光用の光源としては、高出力かつ小型の、波長400～450nmのレーザーが容易に入手できるようになり、このレーザー波長に適した感光層としては、例えば増感色素として、クマリン化合物、アクリジン、アクリドン化合物を含有するもの(特許文献2および特許文献3参照)

が知られている。

[0008] しかしながら、これらの感光層を用いても、まだ感度、解像度において、十分ではない場合があった。

特許文献1:特開2001-272779号公報

特許文献2:特開2005-70767号公報

特許文献3:特開2004-348114号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、高感度であり、解像度に優れる感光性レジストシート、それに用いられる感光性組成物、それを用いたレジストパターンの形成方法およびプリント配線板の製造方法を提供することにある。

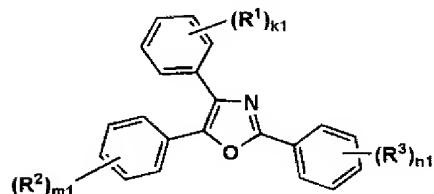
課題を解決するための手段

[0010] 本発明の上記目的は、下記構成により達成された。

1. (A)付加重合可能な、エチレン性二重結合含有化合物、(B)光重合開始剤、(C)増感色素、(D)高分子結合材を含有する感光性組成物であって、該(A)付加重合可能な、エチレン性二重結合含有化合物として、ポリアルキレンオキサイドと(メタ)アクリル酸とのエステル、とビスフェノールAとの反応生成物を含有し、該(C)増感色素として、下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする感光性組成物。

[0011] [化1]

一般式(1)



[0012] (式中、R¹、R²、R³は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル

基、 $-NR^4R^5$ 又は $-OR^6$ を表し、 R^4 、 R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基を表し、 R^6 は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基を表す。k1、m1、n1は、それぞれ独立に、0又は1~5の正の整数を表す。)

2. 前記(B)光重合開始剤としてビイミダゾール化合物を含有することを特徴とする1に記載の感光性組成物。
3. 1または2に記載の感光性組成物からなる感光層を支持体上に有することを特徴とする感光性レジスト用シート。
4. 3に記載の感光性レジスト用シートに用いられる感光層を回路形成用基板上に積層する工程、該感光層を発光波長が350nm~450nmの範囲にあるレーザー光を光源として、画像露光を行う工程及び該感光層の該画像露光による未露光部を除去しレジストパターンを形成する工程を有することを特徴とするレジストパターンの形成方法。
5. 4に記載のレジストパターンの形成方法によりレジストパターンの形成された回路形成用基板をエッチング処理またはメッキ処理することを特徴とするプリント配線板の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明の上記構成により、高感度であり、解像度に優れる感光性レジストシート、それに用いられる感光性組成物、それを用いたレジストパターンの形成方法およびプリント配線板の製造方法が提供できる。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 本発明は、(A)付加重合可能な、エチレン性二重結合含有化合物、(B)光重合開始剤、(C)増感色素、(D)高分子結合材を含有する感光性組成物であって、該(A)付加重合可能な、エチレン性二重結合含有化合物として、ポリアルキレンオキサイドと(メタ)アクリル酸とのエステル、とビスフェノールAとの反応生成物を含有し、該(C)増感色素として、下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする。

[0015] 本発明においては、特に感光層に、ポリアルキレンオキサイドと(メタ)アクリル酸との

エステル、とビスフェノールAとの反応生成物及び、上記一般式(1)で表される色素とを組み合わせ含有させることにより、高感度であり、解像度に優れる感光性レジストシートが得られる。

[0016] (ポリアルキレンオキサイドと(メタ)アクリル酸とのエステル、とビスフェノールAとの反応生成物)

本発明の感光性組成物は、(A)付加重合可能な、エチレン性二重結合含有化合物として、ポリアルキレンオキサイドと(メタ)アクリル酸とのエステル、とビスフェノールAとの反応生成物を含有する。

[0017] 上記反応生成物に用いられるポリアルキレンオキサイドは、炭素数2以上のアルキレンオキサイドであり、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンオキサイドとポリプレビレンオキサイドのブロック重合体などが挙げられる。

[0018] ポリアルキレンオキサイドの炭素数としては、2~40が好ましく、特に8~30が好ましい。

[0019] ポリアルキレンオキサイドと(メタ)アクリル酸とのエステルとしては、ポリエチレンオキサイド(炭素数:2~40)とアクリル酸、あるいはメタクリル酸とのエステル化合物、ポリプロピレンオキサイド(炭素数:3~30)アクリル酸、あるいはメタクリル酸とのエステル化合物などが挙げられる。

[0020] ビスフェノールAは、4、4'ーイソプロピリデンジフェノールであり、ポリアルキレンオキサイドと(メタ)アクリル酸とのエステル、とビスフェノールAとの反応生成物としては、例えば2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリブトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリプロポキシ)フェニル)プロパンなどが挙げられる。

[0021] 本発明に係る光重合開始剤は、画像露光により、(A)重合可能な、エチレン性不飽和結合含有化合物の重合を開始し得る化合物であり、例えばビイミダゾール化合物、鉄アレーン錯体化合物、チタノセン化合物、ポリハロゲン化合物、モノアルキルトリアリールボレート化合物などが好ましく用いられる。これらの中でも特に、ビイミダゾール化合物を含む場合に本発明の効果が大きく、好ましく用いられる。

[0022] (ビイミダゾール化合物)

本発明に係るビイミダゾール化合物は、ビイミダゾールの誘導体であり、特開2003-295426号公報に記載される化合物等が挙げられる。

[0023] 本発明においては、ビイミダゾール化合物として、ヘキサアリールビイミダゾール(HABI、トリアリール-イミダゾールの二量体)化合物を含有することが好ましい。

[0024] HABI類の製造工程はDE1, 470, 154に記載されておりそして光重合可能な組成物中でのそれらの使用はEP24, 629、EP107, 792、US4, 410, 621、EP215, 453およびDE3, 211, 312に記述されている。

[0025] 好ましいビイミダゾール化合物は例えば、2, 4, 5, 2', 4', 5' -ヘキサフェニルビイミダゾール、2, 2' -ビス(2-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5' -テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' -ビス(2-ブロモフェニル)-4, 5, 4', 5' -テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' -ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 5, 4', 5' -テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' -ビス(2-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5' -テトラキス(3-メタキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2' -ビス(2-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5' -テトラキス(3, 4, 5-トリメトキシフェニル)ビイミダゾール、2, 5, 2', 5' -テトラキス(2-クロロフェニル)-4, 4' -ビス(3, 4-ジメトキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2' -ビス(2, 6-ジクロロフェニル)-4, 5, 4', 5' -テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' -ビス(2-ニトロフェニル)-4, 5, 4', 5' -テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' -ジ-ο-トリル-4, 5, 4', 5' -テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' -ビス(2-エトキシフェニル)-4, 5, 4', 5' -テトラフェニルビイミダゾールおよび2, 2' -ビス(2, 6-ジフルオロフェニル)-4, 5, 4', 5' -テトラフェニルビイミダゾールである。

[0026] HABIの量は、感光性組成物の非揮発性成分の合計質量に対して、典型的には0.01～30質量%、好ましくは0.5～20質量%の範囲である。

[0027] <鉄アレーン錯体化合物>

鉄アレーン錯体化合物は、下記一般式(a)で表される化合物である。

[0028] 一般式(a) $[A-Fe-B]^{+}X^{-}$

式中Aは、置換、無置換のシクロヘキサジエニル基または、シクロヘキサジエニル基

を表す。式中Bは芳香族環を有する化合物を表す。式中X⁻はアニオンを表す。

[0029] 芳香族環を有する化合物の、具体例としてはベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、ナフタレン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、ビフェニル、フルオレン、アントラセン、ピレン等が挙げられる。X⁻としては、PF₆⁻、BF₄⁻、SbF₆⁻、AlF₄⁻、CF₃SO₃⁻等が挙げられる。置換シクロペンタジエニル基またはシクロヘキサジエニル基の置換基としては、メチル、エチル基などのアルキル基、シアノ基、アセチル基、ハロゲン原子が挙げられる。

[0030] 鉄アレーン錯体化合物は、重合可能な基を有する化合物に対して0.1～20質量%の割合で含有することが好ましく、より好ましくは0.1～10質量%である。

[0031] 鉄アレーン錯体化合物の具体例を以下に示す。

Fe-1: (η 6-ベンゼン) (η 5-シクロペンタジエニル) 鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート

Fe-2: (η 6-トルエン) (η 5-シクロペンタジエニル) 鉄(2)ヘキサフルオロフェート

Fe-3: (η 6-クメン) (η 5-シクロペンタジエニル) 鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート

Fe-4: (η 6-ベンゼン) (η 5-シクロペンタジエニル) 鉄(2)ヘキサフルオロアルセネート

Fe-5: (η 6-ベンゼン) (η 5-シクロペンタジエニル) 鉄(2)テトラフルオロポレート

Fe-6: (η 6-ナフタレン) (η 5-シクロペンタジエニル) 鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート

Fe-7: (η 6-アントラセン) (η 5-シクロペンタジエニル) 鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート

Fe-8: (η 6-ピレン) (η 5-シクロペンタジエニル) 鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート

Fe-9: (η 6-ベンゼン) (η 5-シアノシクロペンタジエニル) 鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート

Fe-10: (η 6-トルエン) (η 5-アセチルシクロペンタジニル) 鉄(2)ヘキサフルオ

ロホスフェート

Fe-11: (η 6-クメン) (η 5-シクロペントジエニル) 鉄(2) テトラフルオロボレート

Fe-12: (η 6-ベンゼン) (η 5-カルボエトキシシクロヘキサジエニル) 鉄(2) ヘキサフルオロホスフェート

Fe-13: (η 6-ベンゼン) (η 5-1, 3-ジクロルシクロヘキサジエニル) 鉄(2) ヘキサフルオロホスフェート

Fe-14: (η 6-シアノベンゼン) (η 5-シクロヘキサジエニル) 鉄(2) ヘキサフルオロホスフェート

Fe-15: (η 6-アセトフェノン) (η 5-シクロヘキサジエニル) 鉄(2) ヘキサフルオロホスフェート

Fe-16: (η 6-メチルベンゾエート) (η 5-シクロペントジエニル) 鉄(2) ヘキサフルオロホスフェート

Fe-17: (η 6-ベンゼンスルホンアミド) (η 5-シクロペントジエニル) 鉄(2) テトラフルオロボレート

Fe-18: (η 6-ベンズアミド) (η 5-シクロペントジエニル) 鉄(2) ヘキサフルオロホスフェート

Fe-19: (η 6-シアノベンゼン) (η 5-シアノシクロペントジエニル) 鉄(2) ヘキサフルオロホスフェート

FE-20: (η 6-クロルナフタレン) (η 5-シクロペントジエニル) 鉄(2) ヘキサフルオロホスフェート

Fe-21: (η 6-アントラセン) (η 5-シアノシクロペントジエニル) 鉄(2) ヘキサフルオロホスフェート

Fe-22: (η 6-クロルベンゼン) (η 5-シクロペントジエニル) 鉄(2) ヘキサフルオロホスフェート

Fe-23: (η 6-クロルベンゼン) (η 5-シクロペントジエニル) 鉄(2) テトラフルオロボレート

これらの化合物は、Dokl. Akad. Nauk SSSR 149 615(1963)に記載された方法により合成できる。

[0032] チタノセン化合物としては、特開昭63-41483、特開平2-291に記載される化合物等が挙げられるが、更に好ましい具体例としては、ビス(シクロペンタジエニル)-Ti-ジークロライド、ビス(シクロペンタジエニル)-Ti-ビス-フェニル、ビス(シクロペンタジエニル)-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニル(IRUGACURE727L:チバスペシャリティーケミカルズ社製)、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウム(IRUGACURE784:チバスペシャリティーケミカルズ社製)、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2, 4, 6-トリフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウムビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2, 4, 6-トリフルオロ-3-(2-5-ジメチルピリ-1-イル)フェニル)チタニウム等が挙げられる。

[0033] 本発明の感光性組成物には、光重合開始剤としてさらにポリハロゲン化合物を含有することが好ましい。

[0034] ポリハロゲン化合物としては、ポリハロアセチル化合物であることが好ましく、更にはトリハロアセチルアミド化合物が好ましい。ポリハロアセチル化合物としては、下記一般式(10)で表される化合物またはより好ましくは下記一般式(11)で表される化合物が挙げられる。

[0035] 一般式(10) $R^{11}-C(X^{10})_2-(C=O)-R^{12}$

式中、 X^{10} は塩素原子または臭素原子を表す。 R^{11} は水素原子、塩素原子、臭素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はシアノ基を表す。 R^{12} は一価の置換基を表す。又、 R^{11} と R^{12} が結合して環を形成してもよい。

[0036] 一般式(11) $C(X^{11})_3-(C=O)-Y^{10}-R^{13}$

式中、 X^{11} は塩素原子または臭素原子を表す。 R^{13} は一価の置換基を表す。 Y^{10} は—O—又は—NR¹⁴—を表す。 R^{14} は水素原子又はアルキル基を表す。又、 R^{13} と R^{14} が結合して環を形成してもよい。

[0037] 本発明に好ましく用いられるポリハロゲン化合物として、更にトリハロメチルトリアジン化合物が挙げられる。たとえば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924(1969)記載の化合物、たとえば、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-クロルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(2', 4'-ジクロルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-n-ノニル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(α , α , β -トリクロルエチル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン等が挙げられる。その他、英國特許1388492号明細書記載の化合物、たとえば、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(4-スチリルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メチルスチリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4-アミノ-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等、特開昭53-133428号記載の化合物、たとえば、2-(4-メトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4, 7-ジメトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(アセナフト-5-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン等、獨国特許3337024号明細書記載の化合物等を挙げることができる。また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem. , 29, 1527(1964)記載の化合物、たとえば2-メチル-4, 6-ビス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリブロモメチル)-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジブロムメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-

6-トリブロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等を挙げることができる。

[0038] モノアルキルトリアリールボレート化合物としては、特開昭62-150242、特開昭62-143044に記載される化合物等挙げられるが、更に好ましい具体例としては、テトラ-n-ブチルアンモニウム・n-ブチルトリナフタレン-1-イル-ボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウム・n-ブチルトリフェニル-ボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウム・n-ブチルトリ-(4-tert-ブチルフェニル)-ボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウム・n-ヘキシルトリ-(3-クロロ-4-メチルフェニル)-ボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウム・n-ヘキシルトリ-(3-フルオロフェニル)-ボレート等が挙げられる。

[0039] 本発明では、光重合開始剤として、他の既知の光重合開始剤を併用してもよい。

[0040] 本発明に係る光重合開始剤の感光性組成物に対する含有量としては、0.1~50.0質量%が好ましく、1.0~30.0質量%であることがさらに好ましい。

[0041] (C) 増感色素

本発明の感光性組成物は、増感色素として、上記一般式(1)で表される化合物を含有する。

[0042] 上記一般式(1)において、R¹、R²、R³で表されるアルキル基としては、直鎖、分枝又は飽和環状アルキル基が挙げられるが、炭素数としては1~18が好ましく、1~10がより好ましく、1~6が最も好ましい。

[0043] アルキル基は、置換基を有してもよい。アルキル基としては、置換基を有さないか又は置換基を1つ有するものが好ましい。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル置換又は無置換のアミノ基、カルボキシル基、アルキルカルボキシル基、水酸基、アルコキシ基等を挙げることができる。尚、アルキル置換アミノ基、アルキルカルボキシル基、アルコキシ基の置換アルキルの炭素数は上述したアルキル基と同様である。

[0044] R¹、R²、R³で表されるアリール基としては、単環又は多環の芳香族基を挙げができる。炭素数としては5~14が好ましい。これらアリール基は置換基を有してもよい。アリール基としては、置換基を有さないか、または置換基を3つ有するものが好まし

い。好ましい置換基としては、上述したアルキル基の置換基と同じものを挙げることができる。好ましいアリール基としては、フェニル基及びナフチル基を挙げることができる。

[0045] R^1, R^2, R^3 で表されるアラルキル基は、前記アルキル基とアリール基の結合した基が挙げられる。

[0046] R^4, R^5, R^6 はそれぞれ独立に、水素原子、 R^1, R^2, R^3 と同様のアルキル基、アリール基、アラルキル基を用いることができるが炭素数1～6のアルキル基が好ましく用いられる。

[0047] $k1, m1, n1$ は、それぞれ独立に、0又は1～5の正の整数を表すが、0又は1が好ましい。

[0048] 一般式(1)で表される化合物の例示化合物としては2, 4, 5-トリフェニルオキサゾール-1, 3, 2, 4, 5-トリ(4-メチルフェニル)-オキサゾール-1, 3, 2, 4, 5-トリ(4-メトキシフェニル)-オキサゾール-1, 3, 2, 4-フェニル-5-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)-オキサゾール-1, 3, 2-フェニル-4-(2-シアノフェニル)-5-(4-N, N-ジエチルアミノフェニル)-オキサゾール-1, 3, 2-フェニル-4-(2-エトキシカルボニルフェニル)-5-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)-オキサゾール-1, 3, 2-フェニル-4-(2-クロロフェニル)-5-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)-オキサゾール-1, 3, 2-フェニル-4-(2-クロロフェニル)-5-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)-オキサゾール-1, 3, 2-ベンジルフェニル-4-(2-クロロフェニル)-5-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)-オキサゾール-1, 3などが挙げられる。

[0049] 感光性組成物中の、増感色素の含有量は、感光性組成物に対して、0.01質量%～10質量%であることが好ましく、0.1質量%～5質量%であることが好ましい。

[0050] ((D)高分子結合材)
次に高分子結合材について説明する。

[0051] 本発明に用いられる高分子結合材は、本発明に係る(A)、(B)、(C)成分を担持するものであり、高分子結合材としては、アクリル系重合体、ポリビニルブチラール樹

脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、その他の天然樹脂等が使用出来る。また、これらを2種以上併用してもかまわない。

[0052] 好ましくはアクリル系のモノマーの共重合によって得られるビニル系共重合体が好ましい。さらに、高分子結合材の共重合組成として、(a)カルボキシル基含有モノマー、(b)メタクリル酸アルキルエステル、またはアクリル酸アルキルエステルの共重合体であることが好ましい。

[0053] カルボキシル基含有モノマーの具体例としては、 α 、 β －不飽和カルボン酸類、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。その他、フタル酸と2-ヒドロキシメタクリレートのハーフエステル等のカルボン酸も好ましい。

[0054] メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等の無置換アルキルエステルの他、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル等の環状アルキルエステルや、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等の置換アルキルエステルも挙げられる。

[0055] 上記ビニル系共重合体に用いられる他の共重合モノマーとしては、下記(1)～(14)に記載のモノマー等が挙げられる。

[0056] 1)芳香族水酸基を有するモノマー、例えばo- (又はp-, m-)ヒドロキシスチレン、o- (又はp-, m-)ヒドロキシフェニルアクリレート等。

[0057] 2) 脂肪族水酸基を有するモノマー、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルビニルエーテル等。

[0058] 3) アミノスルホニル基を有するモノマー、例えばm-(又はp-)アミノスルホニルフェニルメタクリレート、m-(又はp-)アミノスルホニルフェニルアクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等。

[0059] 4) スルホンアミド基を有するモノマー、例えばN-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド等。

[0060] 5) アクリルアミド又はメタクリルアミド類、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ニトロフェニル)アクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド等。

[0061] 6) 弗化アルキル基を含有するモノマー、例えばトリフルオロエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、N-ブチル-N-(2-アクリロキシエチル)ヘプタデカフルオロオクチルスルホンアミド等。

[0062] 7) ビニルエーテル類、例えば、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等。

[0063] 8) ビニルエステル類、例えばビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等。

[0064] 9) スチレン類、例えばスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等。

[0065] 10)ビニルケトン類、例えばメチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等。

[0066] 11)オレフィン類、例えばエチレン、プロピレン、i-ブチレン、ブタジエン、イソブレン等。

[0067] 12)N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン等。

[0068] 13)シアノ基を有するモノマー、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-ヘンテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、2-シアノエチルアクリレート、o-(又はm-, p-)シアノスチレン等。

[0069] 14)アミノ基を有するモノマー、例えばN, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリブタジエンウレタンアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-i-プロピルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド等。

[0070] さらにこれらのモノマーと共に重合し得る他のモノマーを共重合してもよい。

[0071] さらに、高分子結合材は、側鎖にカルボキシル基および重合性二重結合を有するビニル系重合体であることが好ましい。例えば、上記ビニル系共重合体の分子内に存在するカルボキシル基に、分子内に(メタ)アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物を付加反応させる事によって得られる、不飽和結合含有ビニル系共重合体も高分子結合材として好ましい。

[0072] 分子内に不飽和結合とエポキシ基を共に含有する化合物としては、具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、特開平11-271969号に記載のあるエポキシ基含有不飽和化合物等が挙げられる。また、上記ビニル系重合体の分子内に存在する水酸基に、分子内に(メタ)アクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物を付加反応させる事によって得られる、不飽和結合含有ビニル系共重合体も高分子結合材として好ましい。分子内に不飽和結合とイソシアネート基を共に有する化合物としては、ビニルイソシアネート、(メタ)アクリルイソシアネート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、m-またはp-イソプロペニル- α , α' -ジメチルベンジルイソシアネートが好ましく、(メタ)アクリルイソシアネート、2-(メタ)アクリロイ

ルオキシエチルイソシアネート等が挙げられる。

[0073] ビニル系共重合体の分子内に存在するカルボキシル基に、分子内に(メタ)アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物を付加反応させる方法は公知の方法で出来る。例えば、反応温度として20～100℃、好ましくは40～80℃、特に好ましくは使用する溶媒の沸点下(還流下)にて、反応時間として2～10時間、好ましくは3～6時間で行うことができる。使用する溶媒としては、上記ビニル系共重合体の重合反応において使用する溶媒が挙げられる。また、重合反応後、溶媒を除去せずにその溶媒をそのまま脂環式エポキシ基含有不飽和化合物の導入反応に使用することができる。また、反応は必要に応じて触媒および重合禁止剤の存在下で行うことができる。

[0074] ビニル系重合体の分子内に存在する水酸基に、分子内に(メタ)アクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物を付加反応させる方法は公知の方法で出来る。例えば、反応温度として通常20～100℃、好ましくは40～80℃、特に好ましくは使用する溶媒の沸点下(還流下)にて、反応時間として通常2～10時間、好ましくは3～6時間で行うことができる。使用する溶媒としては、上記高分子共重合体の重合反応において使用する溶媒が挙げられる。また、重合反応後、溶媒を除去せずにその溶媒をそのままイソシアネート基含有不飽和化合物の導入反応に使用することができる。また、反応は必要に応じて触媒および重合禁止剤の存在下で行うことができる。ここで、触媒としてはスズ系またはアミン系の物質が好ましく、具体的には、ジブチルスズラウレート、トリエチルアミン等が挙げられる。

[0075] 本発明の感光性組成物には、染料、可塑剤、顔料、充填剤、消泡剤、難燃剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料などを含んでもよい。

[0076] 本発明に係る感光層は、上記の感光性組成物に含まれる各成分を例えば、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N, N-ジメチルホルムアミド、プロピレンジコールモノメチルエーテル等の溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解して固形分20～60質量%程度の溶液として、支持体上に塗布、乾燥することにより得られる。

[0077] 本発明の感光性組成物は、銅、銅系合金、鉄、鉄系合金等の金属面上に、液状レ

ジストとして、レジスト設層用の塗布液を塗布し、乾燥後、必要に応じて保護フィルムを被覆して用いられるか、感光性レジスト用シートの形態で用いられることが好ましい。

[0078] 感光性組成物層の厚みは、用途により異なるが、乾燥後の厚みで1～100 μ m程度であることが好ましく、より高解像力を得るため1～30 μ mが好ましく、1～15 μ mが最も好ましい。液状レジストに保護フィルムを被覆して用いる場合は、保護フィルムとして、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体フィルムなどを用いることができる。

[0079] 感光性レジスト用シートは、例えば、支持体として、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等の重合体フィルム上に感光性組成物を含む塗布液を塗布、乾燥することにより得ることができる。

[0080] 上記塗布は、例えば、ロールコーダ、コンマコーダ、グラビアコーダ、エアーナイフコーダ、ダイコーダ、バーコーダ等の公知の方法で行うことができる。また、乾燥は、70～150°C、1～30分間程度で行うことができる。また、感光性組成物からなる感光層中の残存有機溶剤量は、後の工程での有機溶剤の拡散を防止する点から、2質量%以下とすることが好ましい。

[0081] これらの重合体フィルムの厚みは、5～100 μ mとすることが好ましい。これらの重合体フィルムの一つは感光性組成物層(感光層)の支持体として、他の一つは感光層の保護フィルムとして感光層の両面に積層してもよい。保護フィルムとしては、感光層及び支持体の接着力よりも、感光層及び保護フィルムの接着力の方が小さいものが好ましい。

[0082] 前記感光性レジスト用シートは、感光層、支持体及び保護フィルムの他に、クッショング層、接着層、光吸收層、ガスバリア層等の中間層や保護層を有していてもよい。

[0083] 前記感光性レジスト用シートは、例えば、そのまま又は感光層の他の面に保護フィルムをさらに積層して円筒状の巻芯に巻きとつて貯蔵される。なお、この際支持体が1番外側になるように巻き取られることが好ましい。上記ロール状の感光性レジスト用シートの端面には、端面保護の見地から端面セパレータを設置することが好ましく、耐エッジフェュージョンの見地から防湿端面セパレータを設置することが好ましい。また、梱包方法として、透湿性の小さいブラックシートに包んで包装することが好ましい。

上記巻芯としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)等のプラスチックなどが挙げられる。

[0084] 本発明のレジストパターンの形成方法は、感光性レジスト用シートに用いられる感光層を回路形成用基板上に積層する工程、該感光層を発光波長が350nm～450nmの範囲にあるレーザー光を光源として、画像露光を行う工程及び感光層の該画像露光による未露光部を除去しレジストパターンを形成する工程を有する。

[0085] 上記感光性レジスト用シートを用いてレジストパターンを製造するに際しては、前記の保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去後、感光層を70～130°C程度に加熱しながら回路形成用基板に0.1～1MPa程度の圧力で圧着することにより積層する方法などが挙げられ、減圧下で積層することが好ましい。積層される表面は、通常金属面であるが、特に制限はない。

[0086] このようにして積層が完了した感光層は通常、マスクパターンを介して行うマスク露光法や、レーザ直接描画露光法、複数のミラーを配列し、各々のミラーの角度を必要に応じて変更することにより、露光光が画像状になる直接描画法などの直接描画法により活性光線が画像状に照射される。

[0087] 複数のミラーを配列し、各々のミラーの角度を必要に応じて変更することにより、露光光が画像状になる直接描画法としては、例えば、13～17 μm角程度のミラーを48万～80万個程度配列し、各々のミラーの角度を必要に応じて変更することにより、露光光が画像状になる直接描画法がある。

[0088] より具体的には、例えば、テキサス インスツルメンツ社の「デジタルライトプロセッシング」露光法(DLP(DigitalLightProcessing))、ペンタックス社の「データ・ダイレクト・イメージング・システム」、BALLConductor社の「マスクレスリソグラフィシステム(MasklessLithographySystem)」等と呼ばれる方法が挙げられる。上記直接描画法の核となる機能を果たす配列されたミラーは、例えば、「マイクロミラー・アレイ」、「2次元表示素子」、「DMD(DigitalMirrorDevice)」等と呼ばれる。

[0089] 上記活性光線の光源としては、公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、Arイオンレーザー、半導体レーザー等の紫外

線、可視光などを有効に放射するものが用いられ、例えば、Dominant wavelengthが350～365nmのアルゴンレーザー、波長400～450nm(より好ましくは400～415nm)の光(活性光線)、あるいは半導体レーザーの波長405nmの光(活性光線)を用いることが望ましい。光源としてレーザー(より好ましくは半導体レーザダイオード、さらに好ましくは窒化ガリウム系半導体レーザー)、青色レーザー(より好ましくは窒化ガリウム系青色レーザー)を用いることが好ましく、さらに、この場合には波長400～450nm(より好ましくは400～415nm)の光(活性光線)を照射することが好ましい。

[0090] 出力としては特に制限はないが、0.01～5W程度が好ましい。レーザー露光装置としては、例えば、オルボテック社製商品名DP-100等が挙げられる。

[0091] 次いで、露光後、感光層上に支持体が存在している場合には、支持体を除去した後、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤等の現像液によるウェット現像、ドライ現像等で感光層の画像露光による未露光部を除去して現像し、レジストパターンを製造することができる。

[0092] 上記アルカリ性水溶液としては、例えば、0.1～5質量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1～5質量%炭酸カリウムの希薄溶液、0.1～5質量%水酸化ナトリウムの希薄溶液等が挙げられる。上記アルカリ性水溶液のpHは9～11の範囲とすることが好ましく、その温度は、感光性組成物層の現像性に合わせて調節される。また、アルカリ性水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、有機溶剤等を混入させてもよい。上記現像の方式としては、例えば、ディップ方式、スプレー方式、ブラッシング、スラッピング等が挙げられる。

[0093] 現像後の処理として、必要に応じて60～250°C程度の加熱又は0.2～10mJ/cm²程度の露光を行うことによりレジストパターンをさらに硬化して用いてもよい。

[0094] 現像後に行われる金属面のエッチングには、例えば、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッティング溶液等を用いることができる。

[0095] 本発明の感光性レジスト用シートを用いてプリント配線板を製造するには、現像されたレジストパターンをマスクとして、回路形成用基板の表面を、エッチング、メッキ等の公知方法で処理する。

[0096] 上記メッキ法としては、例えば、銅メッキ、はんだメッキ、ニッケルメッキ、金メッキなどがある。次いで、レジストパターンは、例えば、現像に用いたアルカリ性水溶液よりさらに強アルカリ性の水溶液で剥離することができる。上記強アルカリ性の水溶液としては、例えば、1～10質量%水酸化ナトリウム水溶液、1～10質量%水酸化カリウム水溶液等が用いられる。

[0097] 上記剥離方式としては、例えば、浸漬方式、スプレイ方式等が挙げられる。また、レジストパターンが形成されたプリント配線板は、多層プリント配線板でもよく、小径スルーホールを有していてもよい。

実施例

[0098] 20 μ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルムに、下記の組成からなる感光層塗布液を塗布し、乾燥して、8 μ m厚の感光層を形成した。

[0099] (感光層塗布液)

メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体(共重合体組成(モル比):55／11.7／4.5／28.8、質量平均分子量:90000、Tg:70°C) 15質量部

付加重合可能な、エチレン性二重結合含有化合物(表1記載) 6.5質量部

テトラエチレングリコールジメタクリレート[製品名4G(新中村化学工業(株)製)]

1.5質量部

増感色素(表1記載) 0.4質量部

2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,5-4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール 0.1質量部

2-メルカプトベンゾチアゾール 1.0質量部

マラカイトグリーンシュウ酸塩 0.2質量部

グリコール変性シロキサン化合物[製品名 BYK337(ビック・ケミー(株)製)]

0.1質量部

銅フリーフタロシアニン顔料[製品名 ヘリオゲンブルーD7490(BASF(株)製)]

0.2質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 35質量部

メチルエチルケトン

15質量部

上記感光層の上に、 $12\mu\text{m}$ 厚のポリプロピレンフィルム(保護フィルム)を積層して感光性シートを得た。

[0100] いすれの層も層厚ムラが $\pm 5\%$ 以内であった。次に巻き芯に上記感光性シートを幅550mm、長さ200mで支持体側を外側になるように巻き取りロール状物を得た。

[0101] [感度の測定方法]

表面を研磨、水洗、乾燥した銅張積層板の表面に、感光性シートの保護フィルムを剥がしながら、感光性シートの感光層が基板に接するように感光性シートをラミネーター(MODEL8B-720-PH、大成ラミネーター(株)製)を用いて圧着して、銅張積層板、感光層、そしてポリエチレンテレフタレートフィルムがこの順で積層された積層体を作製する。

[0102] 圧着条件は圧着ロール温度105°C、圧着ロール圧力300KPa、そして圧着速度1m／分とした。感光性シートの感光層に、ポリエチレンテレフタレートフィルム側から405nmのレーザ光源を有する露光装置を用いて、 $0.1\text{mJ}/\text{cm}^2$ から $1.414(2\text{の平方根})$ 倍間隔で $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ まで光エネルギー量の異なる光を照射して、感光層を硬化させる。

[0103] 室温にて10分間静置した後、積層体からポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし取る。銅張積層板上の樹脂組成物層の全面に、30°Cの1質量%炭酸ナトリウム水溶液をスプレー圧0.15MPaにて上記(1)で求めた最短現像時間の2倍の時間スプレーし、未硬化の樹脂組成物を溶解除去して、残った硬化層の厚みをレーザ顕微鏡(VK-9500、キーエンス(株)製)にて測定する。次いで、光の照射量と、硬化層の厚さとの関係をプロットして感度曲線を得る。こうして得た感度曲線から硬化層の厚さが $5\mu\text{m}$ となった時の光エネルギー量を読み取り、この光エネルギー量を感度の指標とした。

[0104] [解像度の測定方法]

上記と同じ条件で、銅張積層板、感光層、そしてポリエチレンテレフタレートフィルムがこの順で積層された積層体を作製して、室温(23°C、55%RH)にて10分間静置する。得られた積層体のポリエチレンテレフタレートフィルムの上から、405nmのレー

ザ光源を有する露光装置を用いて、ライン／スペース＝1／1でライン幅5 μ m～50 μ mまで5 μ m刻みで各線幅の露光を行う。

[0105] この際の露光量は、硬化層の厚さが5 μ mとなった時の光エネルギー量である。室温にて10分間静置した後、積層体からポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし取る。銅張積層板上の樹脂組成物層の全面に、30°Cの1質量%炭酸ナトリウム水溶液をスプレー圧0.15MPaにて前記で求めた最短現像時間の2倍の時間スプレーし、未硬化の樹脂組成物を溶解除去する。

[0106] 次いで、銅張積層板の表面に、塩化鉄エッチャント(塩化第一鉄含有エッチング溶液)をスプレー塗布して、硬化層で覆われていない露出した領域の銅層を溶解除去し、次いで濃度2質量%の水酸化ナトリウム水溶液をスプレーして硬化層レリーフを除去して、表面に配線パターン状の銅層を備えたプリント配線板を得た。この様にして得られた配線パターン状の銅層を備えたプリント配線板の表面を光学顕微鏡で観察し、配線パターンのライン100 μ m長におけるライン幅変動が±5%以内となる最小のライン幅を測定し、これを解像度の指標とした。解像度は数値が小さいほど良好である。

[0107] 結果を第1表に示す。表1から、本発明の感光性組成物は、高感度であり、解像度に優れることが分かる。

[0108] [表1]

備考	付加重合可能な、エチレン性二重結合含有化合物	増感色素	感度 mJ/cm ²	解像度 μ m
比較1	M-1	D-1	80	45
比較2	M-2	D-1	70	20
比較3	M-1	D-2	20	30
実施例	M-2	D-2	5	10

[0109] M-1:ドデカプロピレングリコールジアクリレート
M-2:2,2-ビス(4-(メタクリロキシペニタエトキシ)フェニル)プロパン[BPE-500(新中村化学工業(株)製、製品名)]
D-1:7-ジメチルアミノ-4-メチルクマリン
D-2:2-フェニル-4-(2-クロロフェニル)-5-(4-N,N-ジメチルアミノフェ

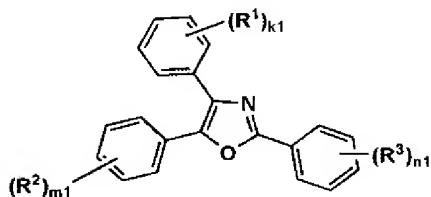
ニル) — オキサゾール — 1, 3

請求の範囲

[1] (A)付加重合可能な、エチレン性二重結合含有化合物、(B)光重合開始剤、(C)増感色素、(D)高分子結合材を含有する感光性組成物であつて、該(A)付加重合可能な、エチレン性二重結合含有化合物として、ポリアルキレンオキサイドと(メタ)アクリル酸とのエステル、とビスフェノールAとの反応生成物を含有し、該(C)増感色素として、下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする感光性組成物。

[化1]

一般式(1)



(式中、R¹、R²、R³は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、-NR⁴R⁵又は-OR⁶を表し、R⁴、R⁵は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基を表し、R⁶は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基を表す。k1、m1、n1は、それぞれ独立に、0又は1～5の正の整数を表す。)

[2] 前記(B)光重合開始剤としてビイミダゾール化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の感光性組成物。

[3] 請求の範囲第1項または2項に記載の感光性組成物からなる感光層を支持体上に有することを特徴とする感光性レジスト用シート。

[4] 請求の範囲第3項に記載の感光性レジスト用シートに用いられる感光層を回路形成用基板上に積層する工程、該感光層を発光波長が350nm～450nmの範囲にあるレーザー光を光源として、画像露光を行う工程及び該感光層の該画像露光による未露光部を除去しレジストパターンを形成する工程を有することを特徴とするレジストパ

ターンの形成方法。

[5] 請求の範囲第4項に記載のレジストパターンの形成方法によりレジストパターンの形成された回路形成用基板をエッチング処理またはメッキ処理することを特徴とするプリント配線板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/059935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/031 (2006.01) i, C09B57/00 (2006.01) i, G03F7/004 (2006.01) i, G03F7/027 (2006.01) i, G03F7/40 (2006.01) i, H05K3/00 (2006.01) i, H05K3/06 (2006.01) i, H05K3/18 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/031, C09B57/00, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/40, H05K3/00, H05K3/06, H05K3/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2007</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2007</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2007</i>

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2002-287380 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 03 October, 2002 (03.10.02), Claim 1; examples (Family: none)	1, 2 3-5
Y A	WO 2004/0074930 A2 (KODAK POLYCHROME GRAPHICS GMBH), 02 September, 2004 (02.09.04), Claims 1, 11; column 21, lines 1 to 3 & EP 1595183 A2 & JP 2006-519405 A & US 2006/234155 A1	1, 2 3-5
A	JP 2006-106283 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 20 April, 2006 (20.04.06), (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
01 June, 2007 (01.06.07)

Date of mailing of the international search report
12 June, 2007 (12.06.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/031(2006.01)i, C09B57/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/40(2006.01)i, H05K3/00(2006.01)i, H05K3/06(2006.01)i, H05K3/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/031, C09B57/00, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/40, H05K3/00, H05K3/06, H05K3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2002-287380 A (三菱化学株式会社) 2002.10.03, 【請求項1】、実施例 (ファミリーなし)	1, 2 3-5
Y A	WO 2004/0074930 A2 (コダック ポリクロウム グラフィクス ゲ セルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2004.09.02, 【請求項1】、【請求項11】、第21欄第1行目～3行目 & EP 1595183 A2 & JP 2006-519405 A & US 2006/234155 A1	1, 2 3-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.06.2007

国際調査報告の発送日

12.06.2007

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

外川 敬之

2H 3718

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2006-106283 A (日立化成工業株式会社) 2006. 04. 20, (ファミリーなし)	1 - 5